

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2021.05.020

刘慧, 董颖, 王玉军, 等. 一种通用型土壤有效元素高效提取方法及应用. 土壤, 2021, 53(5): 1040–1047.

一种通用型土壤有效元素高效提取方法及应用^①

刘慧^{1,2}, 董颖², 王玉军², 俞元春^{1*}, 姜军^{2*}, 徐仁扣²

(1 南方现代林业协同创新中心/南京林业大学生物与环境学院, 南京 210037; 2 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008)

摘要: Mehlich 3(M3)方法可同时提取土壤中P、K、Ca、Mg、Al、Fe、Zn、Mn、Cu等多种元素的有效态,也同时适用于钙质土、火山灰土、高度风化土等各类土壤。但是由于硝酸铵(NH₄NO₃)为管制化学品,不易获取,应用M3方法测定土壤有效元素含量时受到极大限制。因此,本研究用另一种易获取的惰性电解质NH₄Cl替代NH₄NO₃,评价NH₄Cl替代NH₄NO₃的M3法(NH₄Cl-M3法)适用性。Pearson相关分析结果表明,用NH₄Cl-M3法测得的30种土壤有效P、速效K含量与M3法测定结果呈极显著正相关,其决定系数(R^2)分别为0.99($P=2.31\times 10^{-55}$, $n=60$)和0.98($P=1.52\times 10^{-49}$, $n=60$)。同时,NH₄Cl-M3法和M3法测定的有效Ca、Mg、Al、Fe、Zn、Mn、Cu含量极显著相关, R^2 值分别为0.98, 1.00, 0.99, 0.96, 0.99, 0.95和0.94。NH₄Cl-M3-P与酸性、中性和碱性土壤的Bray-P和Olsen-P极显著相关, R^2 分别为0.97和0.91($P=1.42\times 10^{-15}$ 、 1.00×10^{-21} , $n=20$ 、40)。同时,利用NH₄Cl-M3法测定酸性改良土壤有效P含量,发现其得到显著提高。因此,NH₄Cl-M3法可作为测定各种土壤,以及改良土壤中有效P、速效K和其他金属元素有效态含量的通用方法。

关键词: 土壤有效元素; 氯化铵替代硝酸铵M3法; Olsen-P; Bray-P; 生物质炭

中图分类号: S153.1 文献标志码: A

A Universal Method for Efficient Extraction of Soil Available Elements and Its Application

LIU Hui^{1,2}, DONG Ying², WANG Yujun², YU Yuanchun^{1*}, JIANG Jun^{2*}, XU Renkou²

(1 Co-Innovation Center for the Sustainable Forestry in Southern China/College of Biology and Environment, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China; 2 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: Mehlich3 (M3) method can simultaneously determine the contents of soil available P, K, Ca, Mg, Al, Fe, Zn, Mn and Cu, and is feasible for calcareous, andosol and highly weathered soils. However, it is hard to get NH₄NO₃ used in M3 method due to its explosibility, therefore, it is necessary to find other substances to replace NH₄NO₃. In this paper, M3 method was modified by using indifferent-electrolyte ammonium chloride (NH₄Cl) to replace NH₄NO₃ (NH₄Cl-M3 method) to determine available elements in 30 topsoils. Pearson correlation analysis showed available P and K contents in the tested 30 topsoils determined by the two methods were significantly correlated, with determination coefficients (R^2) of 0.99 ($P=2.31\times 10^{-55}$, $n=60$) and 0.98 ($P=1.52\times 10^{-49}$, $n=60$), respectively. Meanwhile, significant correlations were also found for available Ca, Mg, Al, Fe, Zn, Mn and Cu contents determined by the two methods, with R^2 values of 0.98, 1.00, 0.99, 0.96, 0.99, 0.95 and 0.94, respectively. Bray-P and Olsen-P of the above acid neutral and alkaline topsoils determined by the two methods were also significantly correlated, with R^2 values of 0.97 and 0.91 ($P=1.42\times 10^{-15}$ and 1.00×10^{-21}), respectively. Soil available P content determined by NH₄Cl-M3 method was significantly promoted than M3 method. Therefore, NH₄Cl-M3 method can be an alternative method to determine available P, K and other elements in calcareous and highly weathered soils as well as the amended soils.

Key words: Soil available elements; NH₄Cl-M3 method; Olsen-P; Bray-P; Biochar

①基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1803403, 2017YFF0108201)、国家自然科学基金项目(41771275)和江苏高校优势学科建设工程项目(PAPD)资助。

* 通讯作者(ycyu@njfu.edu.cn; jjiang@issas.ac.cn)

作者简介: 刘慧(1994—), 女, 安徽芜湖人, 硕士研究生, 主要从事土壤化学研究。E-mail: ryuhoi@163.com

1984 年 Mehlich^[1]开发了一种 Mehlich 3(M3)提取剂, 实现了土壤和沉积物中 P、K、Ca、Mg、Al、Fe、Zn、Mn、Cu 等多种元素有效态的一次提取, 极大地提高了土壤检测的效率; 并且 M3 方法可适用于各种土壤, 是一种“通用”型土壤有效元素提取剂^[2]。尤其对磷元素而言, 它参与从太阳辐射能到化学能(光合作用)的基本传递过程, 并维持植物根系的发育, 是植物必需的大量元素。高度风化土壤中 P 主要以铁铝结合态存在, 而钙质土壤中主要以磷酸钙存在, 相应的土壤有效态磷分别通过 HCl-NH₄F(Bray 法)和 pH 8.5 的 NaHCO₃(Olsen 法)提取^[3-4]。美国各地的区域土壤测试委员会于 20 世纪 80 年代末开始开展了大量研究, 目标是将 M3 提取剂作为土壤通用型有效元素提取试剂, 并取得了理想的效果^[5]。

M3 提取剂的配方为 0.2 mol/L HOAc, 0.015 mol/L NH₄F, 0.013 mol/L HNO₃, 0.001 mol/L EDTA 和 0.25 mol/L NH₄NO₃, 调节提取溶液 pH 至 2.5±0.1。其中, HOAc 有分解磷灰石的作用, 并且它的解离常数低(pK_a=1.76×10⁻⁵), 表现出很强的酸碱缓冲能力。F 对 P 有很强的取代能力, 需要在提取环境 pH 低于 2.9 时, 才能发挥最大提取效能。HNO₃ 的作用在于预先调节提取液 pH。EDTA 是金属元素 Mn、Cu、Zn 等的强烈螯合剂, 可提高这些金属元素的提取效率^[1]。而试剂中 NH₄NO₃ 作为惰性电解质, 主要起着缓冲提取液 pH 和取代被提取元素的作用。

但是试剂 NH₄NO₃ 在持续受热条件下具有热失控特性, 在使用、存储和运输过程中容易发生爆炸^[6-7]。澳大利亚于 2004 年协议达成一个全国性的方案, 除特许使用者外, 全面禁止其他人获取危及安全的 NH₄NO₃^[8]。2019 年联合国《关于危险货物运输的建议书—试验和标准手册》^[9]中强调, NH₄NO₃ 乳胶、悬浮液或凝胶是制作炸药的中间产物, 高纯度 NH₄NO₃ 需要作为危险货物运输。我国国标 GB/T 29879—2013《硝酸铵类物质危险特性分类方法》^[10]中规定, 除特殊用途外, 全面禁止其他人获取危及人身安全的 NH₄NO₃。由于 NH₄NO₃ 的管制, 尤其对县级和乡镇的农业技术推广中心而言, 虽然承担了全国大部分土壤质量调研工作, M3 方法的使用却受到很大限制; 而对土壤有效养分和重金属元素进行快速、准确监测和检测是维持土壤健康的重要一环。

另外, 我国土壤资源丰富, 钙质土壤、高度风化土壤、水耕人为土壤等都有大面积分布, 这些土壤中 P 元素赋存形态存在很大差异。有效 P 提取一般首先

需要确定土壤 pH 范围, 对酸性、中性和碱性土壤分别采用 Bray 法和 Olsen 法进行提取, 方法差异造成土壤有效 P 含量的定量比较在不同土壤之间存在技术难题。另外对酸性和碱性土壤进行改良时, 添加碱性和酸性改良剂后土壤 pH 变化很大, 如生物质炭的加入极大提高酸性土壤 pH 和补充土壤中 Ca²⁺^[11-13], 此时需要一种同时兼顾不同 pH 土壤有效 P 的测定方法, 才能定量评价土壤的改良效果。而 M3 法同时兼顾了酸性土壤中 Fe/Al-P 的提取, 又考虑到了碱性土壤中 Ca-P 的提取, 该方法适用于各种土壤中有效 P 的提取测定。

因此, 本文目的在于用安全化学试剂惰性电解质 NH₄Cl 取代易制爆 NH₄NO₃, 研究 NH₄Cl 替代 NH₄NO₃ M3 法(NH₄Cl-M3 法)提取土壤中 P、K、Ca、Mg、Al、Fe、Zn、Mn、Cu 等元素的效果, 并对 NH₄Cl-M3 法提取的有效 P 含量与 Bray 和 Olsen 法获得的有效 P 含量进行相关性分析, 进而运用 NH₄Cl-M3 法进行定量评价改良土壤中 P 有效性, 以期找出一种通用型土壤有效元素高效提取方法。

1 材料与方法

1.1 土壤基本性质

选取全国 28 种表层(0 ~ 20 cm)土壤, pH 范围 4.71 ~ 9.22, 有机质含量介于 3.31 ~ 54.71 g/kg, 阳离子交换量介于 4.87 ~ 33.41 cmol/kg, 基本上涵盖了我国主要土壤类型; 另外选取土壤有效态成分分析标准物质 GBW07416、GBW07459 进行数据质量控制。

土壤 pH 在土水比为 1 : 2.5(*m* : *V*)的悬液中用 pH 计(Orion 3Star, 热电, 美国)测定; 醋酸铵法测定土壤阳离子交换容量^[4]; 重铬酸钾氧化-外加热法测定土壤中的有机质; 游离氧化铁、铝用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠溶液提取后, 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES, VISTA-MPX, 瓦里安, 美国)测定^[14]。供试土壤基本性质列于表 1。

选取了海南、广东和河北 3 个地区的砖红壤、红壤和酸污染潮土, 分别添加不同碱性改良剂, 其中海南砖红壤分别添加 1% 400 °C 下制备的稻草秸秆炭、花生秸秆炭、大豆秸秆炭、油菜秸秆炭以及活性炭^[16]; 广东红壤添加 4 g/kg 生物质灰、2 g/kg 骨渣和 2 g/kg 碱渣混合改良剂处理^[17]; 河北潮土分别添加 5% 400 °C 制备的花生秸秆炭和大豆秸秆炭。在 70% 田间持水量和 25 °C 下培养 56 d 后, 风干研磨过 60 目筛(0.25 mm)后, 供土壤 P 有效性的改良效果评价用。

表 1 2 种标准土壤样品和 28 种供试表土基本性质(部分数据来源于文献[15])
Table 1 Basic properties of 2 certified reference materials and 28 tested topsoils.

地点	土壤类型	pH	有机质(g/kg)	阳离子交换量 (cmol/kg)	游离氧化物(g/kg)	
					Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
山西大同	栗钙土	8.39	21.63	17.28	7.27	0.61
北京	褐土	8.09	15.13	10.40	5.86	0.56
辽宁吉林	黑土	7.92	33.30	28.26	7.40	1.26
新疆乌鲁木齐	灰漠土	8.17	14.22	10.59	4.03	0.58
河北保定	潮土	8.21	7.90	9.50	5.97	0.56
黑龙江海伦	黑土	5.78	54.71	33.41	7.42	1.67
陕西长武	黑垆土	8.25	14.60	10.54	6.58	0.52
山东聊城	潮土	8.24	8.04	5.40	3.18	0.29
湖南祁阳	水稻土	6.60	27.61	13.90	23.34	2.61
宁夏吴忠	高钙土	8.89	3.31	4.87	4.11	0.31
安徽宣城	黄棕壤	5.29	21.88	14.41	23.93	2.86
云南大理	黄红壤	6.93	26.52	16.13	15.18	1.03
广东江门	红壤	4.91	46.10	18.00	20.52	1.37
重庆	紫色土	6.40	17.00	24.25	9.09	0.40
四川遂宁	棕紫夹沙泥土	8.09	11.60	19.89	7.05	0.57
江苏苏州	水稻土	7.44	22.56	18.43	13.06	1.05
浙江嘉兴	水稻土	6.82	33.43	20.42	8.07	0.69
湖北咸宁	水稻土	5.61	29.48	9.81	11.28	1.23
江西鹰潭	红壤	4.91	10.11	12.07	23.04	3.77
安徽阜阳	潮土	8.40	13.20	13.50	9.16	1.01
云南昆明	砖红壤	5.51	41.50	14.10	9.41	1.23
贵州贵阳	黄壤	4.71	37.62	15.18	104.15	36.75
江苏南京	黄棕壤	6.70	4.64	14.70	16.87	2.19
江苏南京	黄棕壤	4.88	18.29	16.54	22.10	17.17
江苏南京	黄棕壤	6.24	17.00	17.00	18.44	2.35
安徽郎溪	红壤	4.73	15.75	9.99	19.98	4.80
陕西杨凌	垆土	8.06	26.40	14.40	9.58	0.89
辽宁盘锦	潮土	9.22	8.41	9.33	8.17	2.04
GBW07416	红壤	4.71	7.30	10.00	7.55	0.88
GBW07459	灰钙土	8.61	12.70	13.80	50.05	8.53

1.2 NH₄Cl-M3 法、M3 法、Olsen 和 Bray 法测定土壤有效磷

按 0.2 mol/L HOAc, 0.015 mol/L NH₄F, 0.013 mol/L HNO₃, 0.001 mol/L EDTA 和 0.25 mol/L NH₄NO₃(或 NH₄Cl), 按比例配制 M3 法或 NH₄Cl-M3 法试剂, 此时溶液 pH 约为 3.1, 用 5 mol/L HNO₃(或 HCl)调节提取溶液 pH 至 2.5 ± 0.1; 按 0.025 mol/L HCl 和 0.03 mol/L NH₄F 配制 Bray 提取剂, 配制 0.5 mol/L NaHCO₃ (pH=8.5)的 Olsen 提取剂。以上所用试剂均为沪试或南化试剂公司提供分析纯试剂。

称取 2.000 g 过 60 目筛上述 30 种风干土壤样品于 50 ml 的离心管中, 分别加入 20 ml 的上述 M3 法

和 NH₄Cl-M3 法浸提液, 在旋转振荡仪(QB-128, 其林贝尔, 中国)上以 80 r/min 振荡 30 min 后, 4 500 r/min 离心 5 min, 过滤, ICP-AES 测定提取液中 P、K、Ca、Mg、Al、Fe、Zn、Mn、Cu 等元素浓度。

分别称取 2.000 g 过 60 目筛上述 10 种酸性(pH<6.0)土壤样品, 或 1.000 g 过 60 目筛上述 20 种碱性(pH≥6.0)土壤样品于 50 ml 的离心管中, 分别加入 20 ml Bray 和 Olsen 提取剂, 在旋转振荡仪上以 80 r/min 振荡 30 min 后, 4 500 r/min 离心 5 min, 过滤^[18-19], 磷钼蓝比色法在 700 nm 处测定提取液中 P 浓度(UV-3000, 美谱达, 中国)。根据以上提取液中各种元素有效态浓度, 计算得出土壤中该元素有效态

含量。

1.3 数据质量控制与统计分析

数据质量控制通过以下方法保证数据的可信度: 所有实验重复 2 次, 当平行样品间分析结果差异超过 5% 时, 增加样品分析; 无论是磷钼蓝比色法还是 ICP-AES 测定时, 标准曲线均超过 99.9%; ICP-AES 测定过程中, 每隔 10 个样品监测一次质控样, 保证测定误差控制在 5% 以内。采用单因素方差分析 (One-Way ANOVA) 中 Duncan 多重比较进行样本间差异显著性分析, 统计 $\text{NH}_4\text{Cl-M3}$ 法、Bray 法以及 Olsen 法获得的有效 P 在不同土壤中是否存在显著差异。Pearson 相关分析研究 $\text{NH}_4\text{Cl-M3}$ 法分别和 M3 法、Bray 法、Olsen 法测定土壤有效 P、K、Ca、Mg、Fe、Al、Cu、Zn 和 Mn 元素含量之间的相关性。

2 结果与讨论

2.1 M3 法和 $\text{NH}_4\text{Cl-M3}$ 法测定土壤中元素有效态含量与有效态成分分析标准物质认定值之间的比较

表 2 所示为土壤有效态成分分析标准物质 GBW07416 和 GBW07459 认定值, 以及用 M3 法和 $\text{NH}_4\text{Cl-M3}$ 法测定 GBW07416 和 GBW07459 的元素有效态含量, 可以看出, 土壤有效态成分分析标准物质 GBW07416 和 GBW07459 的认定值与 M3 法和 $\text{NH}_4\text{Cl-M3}$ 法所获的数值接近。譬如, 土壤有效态成

分分析标准物质 GBW07416 认定值, 通过 M3 法和 $\text{NH}_4\text{Cl-M3}$ 法得到的有效 P 含量分别为 0.5、1.07 和 1.51 mg/kg, GBW07459 有效 P 含量分别为 15.7、31.28 和 28.63 mg/kg。可以看出 M3 法和 $\text{NH}_4\text{Cl-M3}$ 法提取有效 P 效率高于标准样品的认定值。刘婷娜等人^[20]也发现 M3 法浸提 P 效果高于常规浸提方法, 原因主要在于 M3 法以及 $\text{NH}_4\text{Cl-M3}$ 法提取剂中 F^- 可调控从 Al、Fe 等无机 P 源中解吸, 同时 $\text{pH}=2.5$ 的强酸缓冲条件满足提取 Ca-P 的需求, 使得 M3 法和 $\text{NH}_4\text{Cl-M3}$ 法比标准样品中 P 的认定值要高。因此, 未来我们利用 $\text{NH}_4\text{Cl-M3}$ 法进行土壤有效 P 评估时, 需要注意由于该方法不仅可以提取 Fe/Al-P, 还能提取 Ca-P, 提取效率高于 Olsen 或 Bray 等方法, 当进行历史数据比较时, 需要进行更加详尽的数据分析, 以确保数据的可比性。另外, 造成两种 M3 方法样品间分析结果差异的原因可能是多方面的: ①提取效率差异(包括提取试剂性质不同、供试土壤性质差异、实验室操作环境的差异、提取间隔时间略有不同等); ②ICP-AES 测定过程中引起的误差(包括样品放置时间的差异、分析过程中仪器检测噪声影响等)。以上原因大多源自于实验过程中不可避免的试剂差异、人员操作误差、仪器误差等。

同时, M3 法和 $\text{NH}_4\text{Cl-M3}$ 法得到的有效态 Cu、Zn、Fe、Mn 含量介于用 DTPA、HCl 和 NaNO_3 溶液提取的认定值之间。具体而言, 两种 M3 方法得到的

表 2 土壤有效态成分分析标准物质认定值和 M3 法、 $\text{NH}_4\text{Cl-M3}$ 法获得有效元素含量(mg/kg)比较

Table 2 Comparison of certified values of reference materials and soil available element contents (mg/kg) determined by M3 and $\text{NH}_4\text{Cl-M3}$ methods

元素有效态	GBW07416			GBW07459		
	认定值	M3 法	$\text{NH}_4\text{Cl-M3}$ 法	认定值	M3 法	$\text{NH}_4\text{Cl-M3}$ 法
有效 P	(0.50)	1.07 ± 0.07	1.51 ± 0.01	15.70 ± 1.00	31.28 ± 0.67	28.63 ± 0.48
$\text{NH}_4\text{OAc-K}$	180.00 ± 10.00	164.20 ± 0.60	155.20 ± 0.30	390.00 ± 30.00	382.20 ± 8.05	357.02 ± 9.05
$\text{EDTA-NH}_4\text{OAc-Ca}$	320.00 ± 40.00	258.70 ± 3.13	265.55 ± 3.15		6 739.93 ± 122.50	6 527.25 ± 12.50
$\text{EDTA-NH}_4\text{OAc-Mg}$	50.40 ± 6.00	51.05 ± 0.30	50.80 ± 0.55		574.25 ± 15.75	533.25 ± 5.25
DTPA-Cu	0.24 ± 0.04	0.53 ± 0.03	0.63 ± 0.03	1.80 ± 0.20	3.65 ± 0.00	3.325 ± 0.02
HCl-Cu	1.14 ± 0.16					
$\text{NaNO}_3\text{-Cu}$	0.023 ± 0.007			0.052 ± 0.008		
DTPA-Zn	0.53 ± 0.08	0.98 ± 0.03	0.93 ± 0.03	0.54 ± 0.06	1.63 ± 0.02	1.38 ± 0.02
HCl-Zn	1.53 ± 0.20					
$\text{NaNO}_3\text{-Zn}$	0.24 ± 0.09			(0.03)		
DTPA-Fe	23.00 ± 5.00	68.03 ± 0.32	60.98 ± 0.27	38.00 ± 5.00	143.60 ± 1.20	114.20 ± 4.65
HCl-Fe	85.00 ± 17.00					
DTPA-Mn	5.70 ± 0.70	18.60 ± 0.70	17.58 ± 0.13	14.50 ± 1.40	146.00 ± 0.75	133.075 ± 2.48
HCl-Mn	16.00 ± 2.00					

注: GBW07416 和 GBW07459 的有效 P 分别采用 Bray 法和 Olsen 法提取; 定值的数据组数不少于 6 组且精度良好者为认定值, 定值数据少于 6 组或精度不满足要求(但数据组数不少于 3 组)时为参考值, 用带括号数据表示。

有效态含量低于 HCl 提取态, 高于 DTPA 和 NaNO_3 提取态含量。GBW07459 中用 M3 法和 NH_4Cl -M3 法测定有效态 Cu、Zn、Fe、Mn 含量均高于其认定值, 主要是由于该土壤有效态金属认定值分别通过 DTPA 提取剂(pH=7.3)或 NaNO_3 溶液提取, 提取效率较低。EDTA 对有效态金属 Cu、Zn、Fe、Mn 的提取效率高于 DTPA, 并且 EDTA 对 Cu 和 Zn 等金属的提取具有明显的 pH 依赖性, pH 越低提取效率越高^[21-22]。因此, NH_4Cl -M3 法在酸性条件下(pH=2.5), 可提取更多钙质土壤中的金属元素。

图 1 为 28 种供试土壤和 2 种标准物质用 M3 法和 NH_4Cl -M3 法测定得到的有效态 P、速效 K 含量。

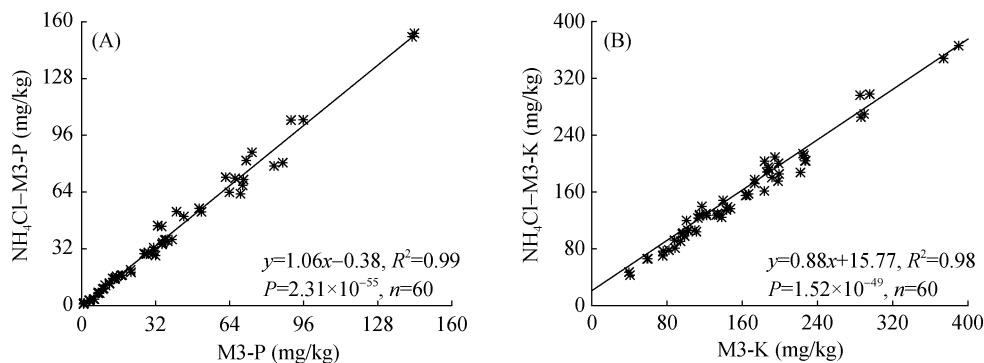


图 1 M3 法和 NH_4Cl -M3 法测定 30 种土壤有效 P(A)、速效 K(B)结果比较

Fig. 1 Comparison of available phosphorus (A) and potassium (B) in 30 tested topsoils determined by M3 and NH_4Cl -M3 methods

M3 法和 NH_4Cl -M3 法提取土壤中多种金属元素含量的相关关系, 如图 2 所示。从中可以看出两种方法测得的 Ca、Mg、Al、Fe、Zn、Mn 和 Cu 含量呈极显著相关, 决定系数 R^2 分别为 0.98、1.00、0.99、0.96、0.99、0.95、0.94; P 分别为 1.27×10^{-52} 、 2.57×10^{-71} 、 2.77×10^{-56} 、 8.97×10^{-43} 、 2.45×10^{-59} 、 1.59×10^{-40} 、 3.25×10^{-37} 。因此, NH_4Cl -M3 法适用于各种土壤有效 P 和速效 K 的提取, 也可满足 Ca、Mg、Al、Fe、Zn、Mn 和 Cu 等多种金属元素提取的需要^[5]。

2.2 NH_4Cl -M3 法与 Bray、Olsen 法测定土壤中有效磷含量的相关性

将从 21 个省获取的 28 种土样和 2 种土壤有效态成分分析标准物质以 pH = 6 为界, 分别采用 Bray 以及 Olsen 法提取土壤中的有效 P, 结果表明, pH < 6 的 10 种酸性土壤, Bray 法和 NH_4Cl -M3 法提取的有效 P 结果极显著相关(图 3, $P=1.42 \times 10^{-15}$, $n=20$)。Sawyer 和 Mallarino^[23]研究也表明, 在酸性土壤中, M3-P 和 Bray-P 的结果相似。Olsen 法和 NH_4Cl -M3 法提取 pH ≥ 6 的 20 种中性和碱性土壤有效 P 结果也极显著相关(图 4, $P=1.00 \times 10^{-21}$, $n=40$)。这与 Sawyer

结果表明, M3 法和 NH_4Cl -M3 法测定土壤中的有效 P 和速效 K 含量极显著相关($P=2.31 \times 10^{-55}$ 、 1.52×10^{-49} , $n=60$)。M3 法中试剂 NH_4NO_3 作为惰性电解质, 主要起着缓冲提取悬液 pH 和取代被提取元素的作用, 用 NH_4Cl 替代 NH_4NO_3 尽可能还原了 M3 法体系中 NH_4NO_3 的作用。同时, M3 法和 NH_4Cl -M3 法中有效 P 的提取, 主要源于 F^- 络合取代能力强于 P, 增强了 FePO_4 、 AlPO_4 中 P 的提取^[5], 所以两种方法获得的有效 P 存在极显著相关。M3 法和 NH_4Cl -M3 法中速效 K 的提取, 主要源于 0.25 mol/L NH_4NO_3 或 NH_4Cl 与 0.2 mol/L HOAc 形成了 pH=2.5 的强缓冲体系, 使得土壤中速效 K 的提取能力显著提高。

和 Mallarino^[23]研究结果也一致, 即石灰性土壤中 M3 法和 Olsen 法测定结果显著相关。

Bray 法提取酸性土壤有效 P, 一是通过 NH_4F 中的 F^- 和 Fe-P、Al-P 中的 Fe、Al 在酸性条件下形成络合物从而释放有效 P; 二是通过稀酸溶解部分 P, 因此这种方法适用于酸性土壤而不适于石灰性土壤^[24]。Olsen 法主要适用于石灰性土壤, 其提取液中的 HCO_3^- 在碱性条件下可以和土壤溶液中的 Ca^{2+} 形成 CaCO_3 沉淀, 降低 Ca^{2+} 活度而使某些活性较大的 Ca-P 被浸提出来。正如上文所述, NH_4Cl -M3 法可提取 Al、Fe、Ca 等各种结合形态 P, 因此 NH_4Cl -M3 法比 Bray 法和 Olsen 法所提取的有效 P 含量更高(图 3 和图 4), Mehlich^[1]和 Tan 等^[25]比较 M3 法与 Bray 和 Olsen 法测定土壤有效 P 也观察到了相似的结果。因此, NH_4Cl -M3 法可用于不同 pH 土壤有效 P 含量的测定。

2.3 运用 NH_4Cl -M3 法评价土壤改良效果

分别选取 pH 为 5.04、4.56 和 5.40 的海南砖红壤、广东红壤和河北潮土进行改良土壤有效 P 评价, 添加改良剂后, 3 种土壤的 pH 分别提高至 6.13 ~ 7.52,

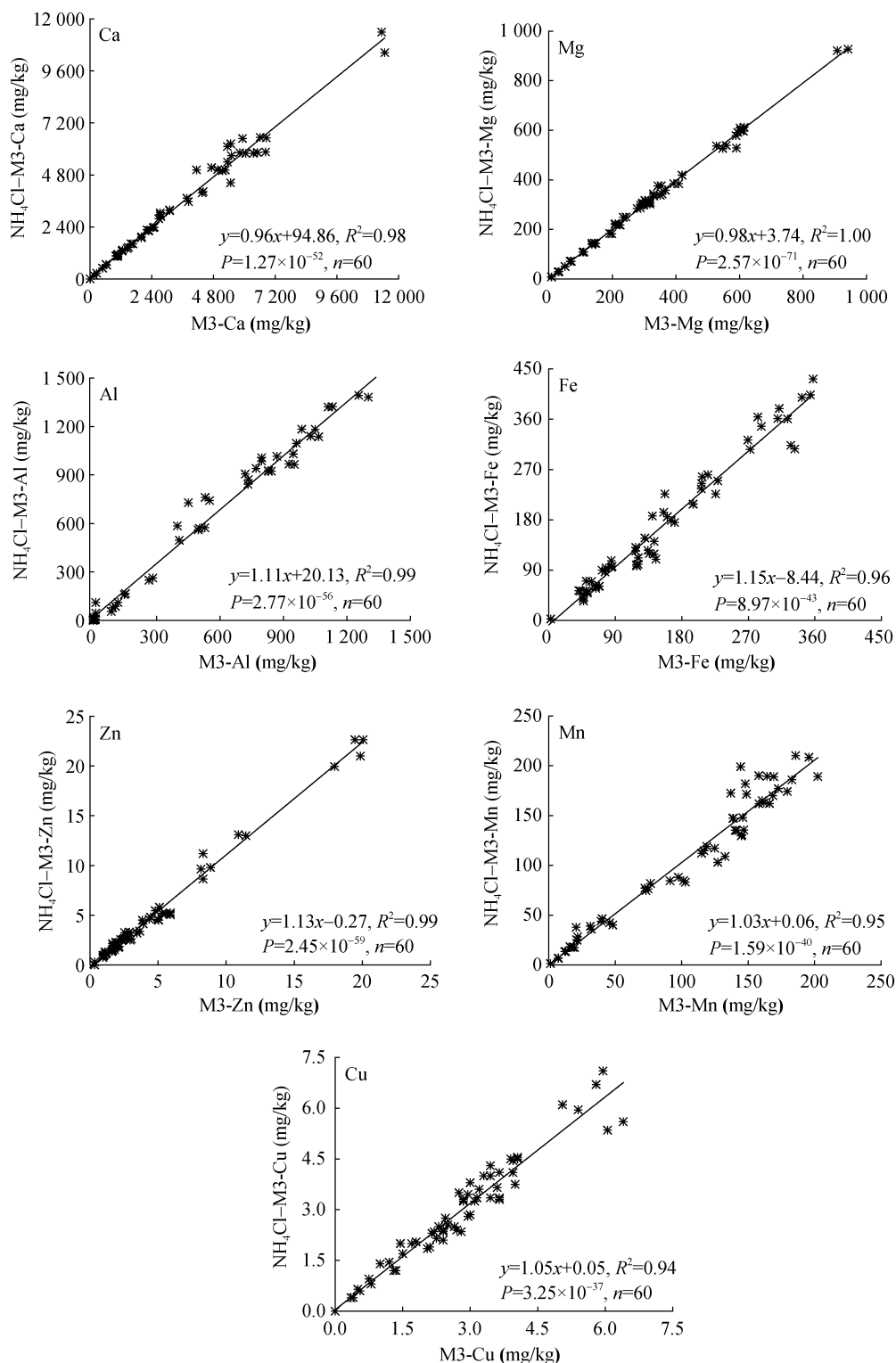


图 2 M3 法和 $\text{NH}_4\text{Cl-M3}$ 法测定 30 种土壤有效态 Ca、Mg、Al、Fe、Zn、Mn、Cu 的结果比较

Fig. 2 Comparison of available elements of Ca, Mg, Al, Fe, Zn, Mn and Cu in 30 tested topsoils determined by M3 and $\text{NH}_4\text{Cl-M3}$ methods

6.33 和 7.05 ~ 7.57, 如果按常规实验室操作需要对酸性、中性和碱性(pH 6.0 为界)土壤分别进行 Bray 和 Olsen 法提取, 可以发现 2 种方法提取的有效 P 含量不完全一致(表 3)。譬如, Bray 法和 Olsen 法测定的

改良广东红壤有效 P 含量相差 1.43 倍; 又如受酸污染的河北潮土, Bray 法提取的有效 P 含量是 Olsen 法的 1.23 倍 ~ 2.27 倍; 再譬如酸性原土样品中有效 P 测定结果存在较大差异, 海南砖红壤、广东红壤和

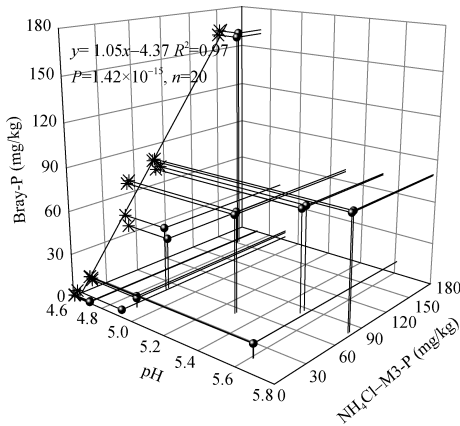


图 3 10 种酸性土壤 $\text{NH}_4\text{Cl-M3-P}$ 和 Bray-P 相关性
Fig. 3 Correlation between available P contents of 10 tested acid soils determined by $\text{NH}_4\text{Cl-M3}$ and Bray methods

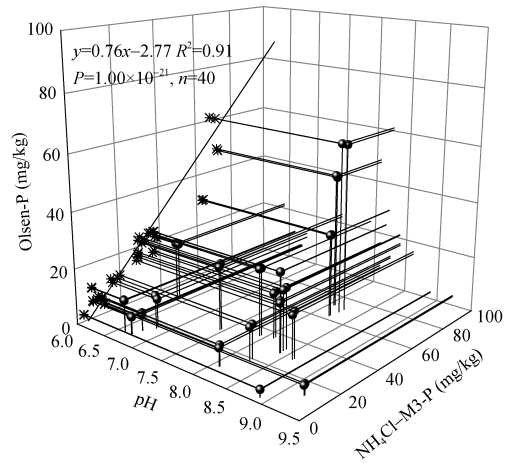


图 4 20 种中性和碱性土壤 $\text{NH}_4\text{Cl-M3-P}$ 和 Bray-P 相关性
Fig. 4 Correlation between available P contents of 20 tested neutral and alkaline topsoils determined by $\text{NH}_4\text{Cl-M3}$ and Olsen methods

河北潮土等 3 种酸性原土样品 $\text{NH}_4\text{Cl-M3-P}$ 分别为 1.5、2.1 和 283.5 mg/kg，显著高于 Bray 法得到的有效 P 含量(分别为 1.1、0.2 和 227.5 mg/kg)。其中的原因正如上文所述， $\text{NH}_4\text{Cl-M3}$ 方法提取有效 P 效率更高；另外，海南砖红壤和广东红壤这 2 种土壤本身的有效 P 含量较低，不同方法得到的土壤有效 P 含量绝对值差异较大。对河北潮土而言，它是一个酸污染土壤，由于土壤 pH 较低(pH=5.4)，采用 Bray 法测定其有效 P 含量，但土壤本身的铁铝氧化物含量又不高，用 Bray 法提取铁铝结合态 P(227.5 mg/kg)比 $\text{NH}_4\text{Cl-M3}$ 法所得有效 P 含量(283.5 mg/kg)低很多；再者河北潮土属于钙质土壤，未污染土壤 pH 一般在 7.6~8.5^[26]，理论上需要用 Olsen 法测定其有效 P 含量，但提取过程中大部分碱用于中和土壤酸度，提取

的有效 P 效率更低(69.6 mg/kg)。因此，不同 pH 土壤的有效 P 提取方法各异，可能导致评价改良土壤有效 P 提升的效果存在疑议。

兼顾 Fe/Al-P 和 Ca-P 的 $\text{NH}_4\text{Cl-M3}$ 法得到的海南砖红壤改良结果表明，尤其是对花生秸秆炭改良土壤而言，相比于原始土壤，有效 P 含量提高了 44.1 倍；而 $\text{NH}_4\text{Cl-M3}$ 法得到的广东红壤和其改良土壤有效 P 含量分别为 2.1 和 64.3 mg/kg，有效 P 提高了 29.6 倍；再以受酸污染的河北潮土为例， $\text{NH}_4\text{Cl-M3}$ 法表明添加 5% 的花生秸秆炭和大豆秸秆炭，可分别提高有效 P 含量 28.4% 和 36.7%。因此， $\text{NH}_4\text{Cl-M3}$ 法测定土壤有效 P 结果表明，本文中所涉及的改良土壤中的有效 P 含量均显著增加。

表 3 $\text{NH}_4\text{Cl-M3}$ 法测试土壤改良效果(部分数据来源于文献[16-17])
Table 3 Available P contents in amended acid soils determined by $\text{NH}_4\text{Cl-M3}$ method

土壤	改良剂	pH	$\text{NH}_4\text{Cl-M3-P}$ Bray-P Olsen-P		
			(mg/kg)		
海南砖红壤	原土	5.04	1.5 f	1.1 g	2.5 g
	活性炭	6.13	2.6 f	1.5 g	2.8 g
	稻草炭	6.35	13.9 e	10.4 e	13.7 e
	油菜秸秆炭	7.15	9.5 e	5.7 f	8.0 f
	大豆秸秆炭	7.38	9.8 e	5.1 f	6.9 f
广东红壤	花生秸秆炭	7.52	67.7 d	37.7 d	27.6 d
	原土	4.56	2.1 f	0.2 g	0.5 g
广东红壤	碱渣、骨渣和生物质灰分	6.33	64.3 d	35.2 d	14.5 e
	原土	5.40	283.5 c	227.5 c	69.6 c
河北潮土	大豆秸秆炭	7.05	387.5 a	278.2 b	114.3 b
	花生秸秆炭	7.57	364.0 b	306.7 a	137.6 a

注：表中同列数据小写字母不同表示差异达 $P < 0.05$ 显著水平。

3 结论

1) NH_4Cl -M3法不仅可以代替M3法测定不同地区土壤的有效P和速效K含量,而且也可以提取Ca、Mg、Al、Fe、Zn、Mn和Cu等金属元素。

2) NH_4Cl -M3法与Bray和Olsen法提取有效P结果比较发现, NH_4Cl -M3法不仅可以提取酸性土壤,也可提取中性和石灰性土壤中的有效P,解决了Bray和Olsen法分别不适用于碱性和酸性土壤有效P提取的问题,并且可同时提取有效K、Ca、Mg、Al、Fe、Zn、Mn和Cu等元素。

因此, NH_4Cl -M3法适用于所有酸性、中性和碱性土壤有效P、速效K等营养元素测定,也适用于有效态重金属Zn、Cu等元素测定,是一种高效、通用型土壤有效元素提取方法。

参考文献:

- [1] Mehlich A. Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1984, 15(12): 1409-1416.
- [2] 刘肃,李西开. Mehlich3 通用浸提剂的研究[J]. *土壤学报*, 1995, 32(2): 132-141.
- [3] 卜玉山, Magdoff F R. 十种土壤有效磷测定方法的比较[J]. *土壤学报*, 2003, 40(1): 140-146.
- [4] Pansu M, Gautheryrou J. *Handbook of soil analysis: Mineralogical, organic and inorganic methods*[M]. Springer Science & Business Media, 2007.
- [5] Sims J T. Comparison of mehlich 1 and mehlich 3 extractants for P, K, Ca, Mg, Mn, Cu and Zn in Atlantic coastal plain soils[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1989, 20(17/18): 1707-1726.
- [6] 徐森,陈相,段瑞坤,等. 硝酸铵乳胶在持续受热条件下的热失控特性[J]. *化工学报*, 2014, 65(3): 1135-1141.
- [7] Kumar D, Elias A J. The explosive chemistry of nitrogen[J]. *Resonance*, 2019, 24(11): 1253-1271.
- [8] 澳大利亚农业,水和环境部. 对硝酸铵的管制: 农业人士须知[OL]. 2004. https://www.agriculture.gov.au/sites/default/files/sitecollectiondocuments/languages/chinese/mandarin/Chinese_simpl_amnitrate.pdf.
- [9] 联合国. 关于危险货物运输的建议书-试验和标准手册[OL]. 2019. https://www.unece.org/fileadmin/DAM/trans/danger/publi/manual/Rev7/ST-SG-AC10-11-Rev7c_WEB.pdf.
- [10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 硝酸铵类物质危险特性分类方法: GB/T 29879—2013[S]. 北京: 国家标准出版社. 2013.
- [11] Jiang J, Xu R K. Application of crop straw derived biochars to Cu(II) contaminated Ultisol: Evaluating role of alkali and organic functional groups in Cu(II) immobilization[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 133: 537-545.
- [12] Palansooriya K N, Ok Y S, Awad Y M, et al. Impacts of biochar application on upland agriculture: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 234: 52-64.
- [13] Wang H, Dong Y, Tong X J, et al. The amelioration effects of canola straw biochar on Ultisol acidity varied with the soil in which the feedstock crop was cultivated[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2020, 20(3): 1424-1434.
- [14] Mehra O P, Jackson M L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1958, 7(1): 317-327.
- [15] Zhang P, Wu T, Ata-Ul-Karim S, et al. Influence of soil properties and aging on antimony toxicity for barley root elongation[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2020, 104(5): 714-720.
- [16] Jiang J, Yuan M, Xu R K, et al. Mobilization of phosphate in variable-charge soils amended with biochars derived from crop straws[J]. *Soil and Tillage Research*, 2015, 146: 139-147.
- [17] Shi R Y, Li J Y, Xu R K, et al. Ameliorating effects of individual and combined application of biomass ash, bone meal and alkaline slag on acid soils[J]. *Soil and Tillage Research*, 2016, 162: 41-45.
- [18] Bray R H, Kurtz L T. Determination of total, organic, and available forms of phosphorus in soils[J]. *Soil Science*, 1945, 59(1): 39-46.
- [19] Olsen S R, Cole C V, Watanabe F S, et al. Estimation of available P in soil by extraction with sodium bicarbonate[EB/OL]. 1953
- [20] 刘婷娜,苏永中,范桂萍,等. 常规浸提剂与联合浸提剂测定我国北方石灰性土壤有效磷钾的比较[J]. *土壤*, 2018, 50(5): 924-928.
- [21] 丁竹红,胡忻,尹大强. 螯合剂在重金属污染土壤修复中应用研究进展[J]. *生态环境学报*, 2009, 18(2): 777-782.
- [22] Yu J Z, Klarup D. Extraction kinetics of copper, zinc, iron, and manganese from contaminated sediment using Disodium Ethylenediaminetetraacetate[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1994, 75(3/4): 205-225.
- [23] Sawyer J E, Mallarino A P. Differentiating and understanding the Mehlich 3, Bray, and Olsen soil phosphorus tests[C]. *Agronomy Conference Proceedings and Presentations*.
- [24] 宋春丽,樊剑波,何园球,等. 我国南方地区典型红壤有效磷测定方法研究[J]. *土壤*, 2012, 44(1): 133-139.
- [25] Tran T S, Giroux M, Guilbeault J, et al. Evaluation of Mehlich-III extractant to estimate the available P in Quebec soils[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1990, 21(1/2): 1-28.
- [26] 李承绪,丁鼎治,杨思治,等. 河北土壤[M]. 石家庄: 河北科学技术出版社, 1989.